



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 26 516 A 1**

5 Int. Cl. 7:  
**C 10 G 73/44**  
C 07 C 9/00  
C 07 C 5/13  
C 07 C 5/22

21 Aktenzeichen: 101 26 516.6  
22 Anmeldetag: 30. 5. 2001  
43 Offenlegungstag: 5. 12. 2002

DE 101 26 516 A 1

71 Anmelder:  
Schumann Sasol GmbH, 20457 Hamburg, DE  
74 Vertreter:  
H.-J. Rieder und Kollegen, 42329 Wuppertal

72 Erfinder:  
Matthäi, Michael, Dr., 24558 Henstedt-Ulzburg, DE;  
Hildebrand, Günter, Dr., 06729 Rehmsdorf, DE;  
Schulze-Trautmann, Helmuth, 22609 Hamburg, DE;  
Butz, Thorsten, Dr., 21129 Hamburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Verfahren zur Herstellung von mikrokristallinen Paraffinen  
57 Die Erfindung betrifft die katalytische Hydroisomerisierung von hochschmelzenden Fischer-Tropsch-Paraffinen (FT-Paraffinen) in hochschmelzende mikrokristalline Paraffine. Dies wird durch katalytische Hydroisomerisierung erreicht, wobei die so hergestellten Mikroparaffine im Schmelzpunkt nur geringfügig gegenüber den eingesetzten FT-Paraffinen herabgesetzt sind.

DE 101 26 516 A 1

[0001] Die festen Kohlenwasserstoffe des Erdöls werden entsprechend ihrer Siedelage in makrokristalline und mikrokristalline Paraffine unterteilt. Dabei stellen Letztere die hochsiedenden Bestandteile des Erdöls dar. Sie werden aus Vakuumdestillationsrückständen sowie Tankbodenrückständen des Erdöls durch technologisch sehr aufwendige Verfahrensstufen und damit verbundenem hohen Kostenaufwand gewonnen.

[0002] Die mikrokristallinen Paraffine, die auch unter dem Handelsnamen Mikrowachse bekannt sind, unterscheiden sich stofflich von den makrokristallinen Paraffinen, üblicherweise als Hartparaffine bezeichnet, durch ihren höheren Anteil an iso-Paraffinen, der veränderte physikalische und damit anwendungstechnische Eigenschaften gegenüber dem makrokristallinen Paraffin bewirkt.

[0003] Der Schmelzbereich der mikrokristallinen Paraffine liegt zwischen 70°C und 100°C. Die Penetrationszahl als Ausdruck für die Härte weist Werte zwischen  $2 \cdot 10^{-1}$  mm und  $30 \cdot 10^{-1}$  mm auf. Der Ölgehalt schwankt im Gegensatz zu den makrokristallinen Paraffinen in relativ weiten Grenzen und ist lediglich eine orientierende Kennzahl.

[0004] Da besonders an hochschmelzenden und sehr harten mikrokristallinen Paraffinen eine starke Nachfrage besteht, aber ihre Verfügbarkeit aus Rohstoffgründen begrenzt ist, wird nach einer Möglichkeit gesucht, diese Produkte synthetisch unter Einsatz von ausreichend verfügbaren, hochschmelzenden Paraffinen mit bevorzugt n-paraffinischer Struktur herzustellen.

[0005] Aus der Literatur ist bekannt, dass es möglich ist, durch katalytische Hydroisomerisierung z. B.

- n-paraffinhaltige Schmierölfraktionen in Schmierölkomponenten mit bevorzugt iso-paraffinischer Struktur und damit wesentlich verbesserten Gebrauchswerteigenschaften (sehr hoher Viskositätsindex)
- Paraffine in tiefstockende Schmierölkomponenten
- Gasöle in verzweigte Kohlenwasserstoffgemische, d. h. iso-paraffinische Produkte (z. B. Benzinfaktionen)

umzuwandeln unter Einsatz unterschiedlicher Katalysatortypen und Hydrierparametern.

[0006] Zur Lösung dieser Aufgabe wurde deshalb die katalytische Hydroisomerisierung genutzt, wobei das Ziel darin bestand, hochschmelzende Fischer-Tropsch-Paraffine (FT-Paraffine) in hochschmelzende mikrokristalline Paraffine umzuwandeln.

[0007] Die katalytische Hydroisomerisierung wird mit einem Katalysator durchgeführt, der als Bestandteil ein hydrierendes Metall der VIII. Nebengruppe, am bevorzugtesten Platin, enthält. Der Katalysator enthält beispielsweise 0,2 bis 2,0 Ma-% Platin, bevorzugt 0,5 bis 1,0 Ma-%. Das Trägermaterial des Katalysators besteht aus einem mittelporigen Zeolith vom Strukturtyp BEA, geformt mit 5,0 bis 30,0 Ma-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Binder, wobei 15,0 bis 20,0 Ma-% bevorzugt sind.

[0008] Der Prozess der katalytischen Hydroisomerisierung wird in einem Temperaturbereich von 200°C bis 300°C, vorzugsweise von 240°C bis 290°C und einem Druck von 50 bar (5 MPa) durchgeführt. Die Belastung bewegt sich zwischen 0,1 bis 2,0 v/v · h, bevorzugt bei 0,5 v/v · h. Das Wasserstoff-Feed-Verhältnis liegt zwischen 100 : 1  $\text{Nm}^3/\text{m}^3$  und 1.000 : 1  $\text{Nm}^3/\text{m}^3$ , vorzugsweise bei 500 : 1  $\text{Nm}^3/\text{m}^3$ .

[0009] Der Prozess wird in einem Durchflussreaktor über einen fest angeordneten Katalysator als kontinuierlicher Prozess durchgeführt, wobei die Durchströmung des Reaktors sowohl von oben nach unten als auch von unten nach oben erfolgen kann.

[0010] Die katalytische Hydroisomerisierung ist auch in einem Rührautoklaven als Batch-Prozess durchführbar, wobei die gleichen Prozessparameter wie bei der Prozessführung im Durchflussreaktor angewendet werden. Der gleiche Katalysator ist in dem Rührautoklaven in einem durchlässigen Netz angeordnet.

[0011] Für die Hydroisomerisierungsversuche wurden FT-Paraffine im Schmelzbereich 70°C bis 105°C eingesetzt.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die katalytische Hydroisomerisierung unter den vorstehend genannten Bedingungen FT-Paraffine mit einem bevorzugten n-Paraffinanteil und einer makro- bzw. feinkristallinen Struktur in Paraffine mit einem hohen Anteil an iso-Paraffinen und damit mikrokristalliner Struktur umgewandelt werden, wobei deren Schmelzpunkte gegenüber denen der eingesetzten FT-Paraffine nur geringfügig abgesenkt werden. Es wurden Hydroisomerisate erhalten, deren iso-paraffinischer Anteil um das 3- bis 5,5fache höher lag als beim jeweils eingesetzten Einsatzprodukt. Die Ausbeuten der Hydroisomerisate lagen zwischen 90% und 96 Gew.-%.

[0013] Die Hydroisomerisate, d. h. die auf diese Weise hergestellten mikrokristallinen Paraffine, sind in ihren physikalischen und stofflichen Eigenschaften den mikrokristallinen Paraffinen (Mikrowachsen) auf Erdölbasis ähnlich bzw. vergleichbar.

[0014] Da die durch katalytische Hydroisomerisierung hergestellten mikrokristallinen Paraffine hinsichtlich der gefundenen Penetrationszahl  $20 \cdot 10^{-1}$  mm bis  $30 \cdot 10^{-1}$  mm den mittelharten Typen auf Erdölbasis zuzuordnen sind, wurden sie einer Lösemittel-Entölung unterzogen, um festzustellen, ob daraus härtere Typen herzustellen sind. Als Lösemittel wurde MEK/Toluol verwendet. Die gewählten Entölungparameter entsprachen denen, die für die Entölung derartiger Produkte üblich sind.

[0015] Die durch die Entölung der Hydroisomerisate erhaltenen Produkte weisen Penetrationszahlen zwischen  $3 \cdot 10^{-1}$  mm und  $7 \cdot 10^{-1}$  mm auf, bei Ölgehalten von 1,0 bis 1,5 Gew.-% und geringfügig veränderten Schmelzpunkten. Sie sind somit vergleichbar mit den härtesten Mikrowachsen auf Erdölbasis. Die Ausbeute betrug 80 bis 90 Gew.-% bezogen auf das Hydroisomerisat.

[0016] An dem nachfolgend angeführten Beispiel ist die Umwandlung eines FT-Paraffins in ein Hydroisomerisat, d. h. in ein mikrokristallines Paraffin (mit und ohne Entölung) anhand der gefundenen Kennwerte dargestellt.

Produkt		FT-Paraffin	Hydroiso- merisat	Hydroiso- merisat entölt	Mikrokristalline Paraffine auf Erdölbasis als Vergleich	
Kennwerte						
iso-Paraffine	%	10,9	54,7	50,8	60/70	50/60
Erstarrungspunkt	°C	96,5	91,5	93,5	82/88	92/96
Nadelpenetration bei 25°C	(10 <sup>-1</sup> mm)	1	25	3	15/22	3/6
Ölgehalt	%	1,0	9,5	1,0	1,8	1,0

[0017] Das Hydroisomerisat weist einen etwa 5fach höheren Anteil an iso-Paraffinen auf als das als Feed eingesetzte FT-Paraffin und ist als ein mikrokristallines Paraffin einzustufen. Die Penetrationszahl und der Ölgehalt, der für die Beurteilung nicht von so ausschlaggebender Bedeutung ist, weisen Werte auf, die einem mikrokristallinen Paraffin auf Erdölbasis mit mittlerer Härte entsprechen.

[0018] Durch die Entölung des Hydroisomerisats wurde ein härteres Mikrowachs erhalten, das mit den härtesten Typen auf Erdölbasis vergleichbar ist.

#### Patentansprüche

Mikrokristallines Paraffin, erhalten durch insbesondere katalytische Hydroisomerisierung.

- Leerseite -